Über die Proteïnstoffe.

Von **H. Hlasiwetz** und **J. Habermann.**

(Mit 1 Holzschnitte.)

Erste Abhandlung.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juli 1871.)

Mit Mulder's bekannter grosser und wichtiger Arbeit über die Proteïnstoffe (1837) begann eine Reihe von Untersuchungen, die uns zahlzeiche Zersetzungs- und Umwandlungsproducte derselben kennen gelehrt haben.

Die meisten generellen Methoden der Spaltung, Oxydation, Substitution u. s. w. sind an ihnen versucht worden, und die Producte dieser Verfahrungsweisen, zusammengenommen mit denen, welche aus der trockenen Destillation und der freiwilligen Zersetzung durch die Gährung hervorgingen, waren fast durchwegs Verbindungen gewöhnlicher Art, über deren Natur und Stellung im System schon lange keinerlei Zweifel mehr obwalten: niedere Fettsäuren, Amide, Aminsäuren, sauerstofffreie Basen u. dgl.

Jedermann kennt den Antheil, den in erster Reihe v. Liebig und seine Schüler weiterhin an diesen Untersuchungen hatten, Jedermann weiss, in welch genialer Weise er die Resultate derselben zu Schlüssen auf das Pflanzen- und Thierleben verwerthete, wie er damit den Grund zu einer chemischen Physiologie legte, an der seither emsig weiter gebaut wurde.

Die ganze neuere Lehre von der Ernährung und Assimilation, von dem Stoffwechsel überhaupt, ruht auf unsern Kenntnissen von den Proteïnstoffen, Kohlehydraten, und jenen ihrer Abkömmlinge, die wir aus ihnen entstehen sehen, oder deren Entstehung wir auch ohne experimentellen Beweis aus ihnen annehmen zu dürfen glauben.

Und wenn diese Kenntnisse noch bedeutende Lücken zeigen, wenn gerade in der so wichtigen Frage, welches das Material für die Athmung und Wärmeerzeugung, welches für

den Ersatz des Abgenützten und Umgesetzten im Organismus dient, die Ansichten noch nicht ganz geeinigt sind, so liegt das gewiss grossentheils an der, doch noch sehr unvollkommenen Kenntniss von der innern Natur dieser Verbindungen, die in ihrem ganzen Wesen so ausserordentliche Verschiedenheiten von den übrigen zahllosen chemischen Verbindungen zeigen, dass sie trotz der vielen Zersetzungsproducte, in die wir sie zerfällen können, noch immer die grössten Räthsel geblieben sind, die uns zu lösen vorliegen.

Nicht nur sind sie das bezüglich ihrer Verwendung in den Organismen, sondern auch bezüglich ihrer Entstehung in diesen, und während wir nachgerade in den synthetischen Arbeiten der neuesten Zeit eine Menge der sichersten Anhaltspunkte haben, uns über den Aufbau und die Bildung der Pflanzensäuren, der Fette, der sogenannten ätherischen Öle, ja selbst der Zuckerarten ein Urtheil zu bilden, sind wir über die Entstehung dieser stickstoffhaltigen Körper noch fast völlig rathlos. Nicht einmal wissen wir gewiss, ob sie primär entstehen können, oder ob ihrer Bildung die anderer Verbindungen vorausgehen muss, und welcher.

Und doch gewähren, so scheint es, die, bei gewissen Einwirkungen constant auftretenden Zersetzungsproducte ziemlich bestimmte Andeutungen über die Natur der, an der Bildung der Proteïnstoffe betheiligten Verbindungen, Andeutungen, die es wahrscheinlich machen, dass sie auf die vorausgehende, oder mindestens gleichzeitige Entstehung einiger anderer angewiesen sind.

Und diese anderen sind offenbar nur die Kohlehydrate.

Beide Körpergruppen, Kohlehydrate und Proteïnstoffe, umschliessen eine Anzahl untereinander isomerer und polymerer Substanzen.

Einige derselben sind löslich und nicht organisirt, einige derselben sind unlöslich und organisirt.

Den löslichen (Dextrin, Eiweiss   ) wohnt eine, wie man in Ermanglung eines besseren Ausdruckes sagen kann, virtuelle Plasticität, oder Organisationsfähigkeit inne, die in dem Spiel vitaler Processe zur Erscheinung kommt.

Die organisirten, unlöslichen (Cellulose, thierisches Zellgewebe, Hornsubstanz   ), entstehen, wie man annehmen

muss, aus den löslichen, nicht organisirten. Dabei scheint sich das Molekül dieser Körper zu verdichten.

Die intermediäre Modification dieser Zustände scheint das Protoplasma, die werdende, rudimentäre Zelle zu sein.

Alles weist darauf hin, dass ein bestimmtes Abhängigkeitsverhältniss dieser beiden Körpergruppen besteht, dass die Proteïnstoffe nicht verstanden werden können, wenn man nicht die Verhältnisse der Kohlehydrate mit in Rechnung bringt.

Unter der Annahme aber, die Kohlehydrate seien das Primäre und die Proteïnstoffe Derivate dieser, bieten sich eine Reihe nicht zu verkennender Parallelen.

Es sei erlaubt, in diesem Sinne einiges Bekannte übersichtlich zusammenzustellen.

Schon die äussere Beschaffenheit beider Arten von Verbindungen bietet Analogien. Sie ist am ähnlichsten zwischen den, Schleime bildenden Kohlehydraten und den thierischen Schleimen.

Eingetrocknetes Eiweiss, löslich gemachtes und dann getrocknetes Fibrin und Caseïn gleicht dem Gummi und Dextrin. Kohlehydrate organisiren sich zu einzelnen, unzusammenhängenden Gebilden in den Stärkearten, die Proteïnstoffe in den verschiedenen Arten von Blutzellen.

Dem Protoplasma der Pflanzen entspricht die Granulose der Thiere, der pflanzlichen Cellulose das thierische Zellgewebe, der in Schalen und Kernen verdichteten Cellulose die Hornsubstanz, den krystallisirten Proteïnstoffen der Pflanzen[1] das Hämatokrystallin der Thiere.

Die Erscheinung des Quellens ohne Lösung mancher Proteïnstoffe (Fibrin, Casein .) scheint im Zusammenhange mit derselben Erscheinung einiger Varietäten der Gummiarten (Bassorin, Traganth) zu stehen.

Die Löslichkeit mancher Gummiarten ist bedingt durch kleine Mengen alkalischer Basen; sie werden aus ihren Lösungen flockig gefällt durch Zusatz von Säuren.

Auch das Eiweiss verdankt, wenn es löslich ist, diese Lösung vornehmlich kleinen Mengen alkalischer Verbindungen.

---

[1] In *Lathraea squammaria* (Radlkofer), in Kartoffeln (Cohn).

Lösliches Serumalbumin lässt sich frei von Alkalien oder Salzen gar nicht erhalten. Nimmt man durch Säuren oder Reagentien diese weg, so coagulirt es, wie im gleichen Falle eine Arabinlösung etwa.

Unlösliche Kohlehydrate, Stärke z. B., gehen, ohne ihre percentische Zusammensetzung zu ändern, durch anhaltendes Kochen mit Wasser, Chlorzink, Eisessig u. s. w. in lösliche Modificationen über. In derselben Weise können unlösliche Proteïnstoffe, wie Fibrin, löslich gemacht werden.

Auch der umgekehrte Fall ist bekannt. Man kann das sonst lösliche Dextrin in einer unlöslichen Modification erhalten [1] und es dann dem unlöslichen Fibrin vergleichen, welches aus löslichem Albumin hervorgegangen ist.

Die Fähigkeit, durch Gährung zersetzt zu werden, zeichnet vor allen übrigen organischen Verbindungen gewisse Kohlehydrate und die Proteïnstoffe aus.

Die hauptsächlichsten Gährungsproducte beider Körpergruppen stehen in einer unverkennbaren, sehr einfachen Beziehung zu einander.

Man hat unter ihnen vornehmlich gefunden:

Aus Kohlehydraten.	Aus Proteïnstoffen.
Kohlensäure-, Wasserstoff	Kohlensäure, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak
Äthylalkohol	Aethylammin
Propylalkohol	Trimethylammin
Butylalkohol	—
Amylalkohol	Amylammin
—	Caproylammin? [2]
Glycerin	—
Essigsäure	Essigsäure
Propionsäure	Propionsäure
Buttersäure	Buttersäure
Valeriansäure	Valeriansäure
Milchsäure	Milchsäure
Bernsteinsäure	—
—	Leucin

(Die ganze Reihe aus Proteïnstoffen ist durch eine Klammer zusammengefasst: Tyrosin.)

---

[1] Musculus, Zeitschr. für Chemie 1869. 446, und 1870. 346.

[2] Diese Basen fanden Al. Müller und Hesse in gefaulter Hefe, Sullivan in gefaultem Mehl. Jahresbericht 1857. 402, und 1858. 230.

Man hat also hier entweder identische Producte, Glieder aus der Reihe der Fettsäuren, oder es sind, wie bei den Kohlehydraten Alkohole, bei den Proteïnstoffen die diesen entsprechenden Amide. Vielleicht wird man bei näherer Untersuchung auch die, der Essigsäure correspondirende Oxysäure (Glycolsäure) auffinden, da die Oxysäure der Propionsäure (Milchsäure) in beiden Fällen vorkommt [1].

Nur für das Tyrosin der Proteïnstoffe, eine der aromatischen Reihe angehörige Verbindung, lässt sich keine correspondirende stickstofffreie Verbindung unter den Gährungsproducten der Kohlehydrate finden.

Auch bei den übrigen Zersetzungsweisen der Proteïnstoffe treten immer gewisse Producte auf, die der aromatischen Reihe, und andere, die auch den Kohlehydraten eigen sind.

Die Behandlung mit Salpetersäure hat geliefert:

Aus Kohlehydraten.	Aus Proteïnstoffen.	
Oxalsäure	Oxalsäure	Nitrirte Derivate (Xanthoproteïnsäure). Dann mit Salpeter- und Salzsäure: Substitutionsproducte mit Cl. und NO_2; wahrscheinlich Abkömmlinge der Oxy- und Paraoxybenzoësäure, die ein Spaltungsproduct des Tyrosins ist [2].
Äpfelsäure	Fumarsäure	
Weinsäure	—	
Zuckersäure	Zuckersäure (Berzelius)	
Schleimsäure	—	

Die Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure gab:

Aus Kohlehydraten.	Aus Proteïnstoffen.	
Ameisensäure	Ameisensäure	Benzoësäure [3]
Essigsäure	Essigsäure (und deren Homologe bis zur Capylsäure)	
—		
—		

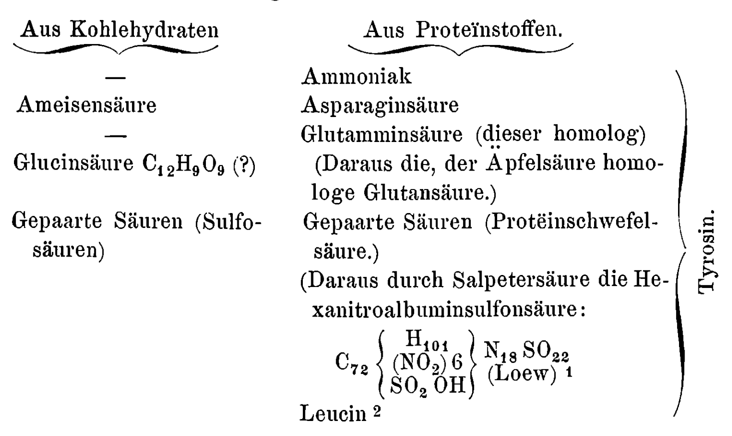
[1] Im Traubensaft ist das Vorkommen der Glycolsäure durch Erlenmeyer schon constatirt.

[2] Vergl. Mühlhäuser. Annal. d. Ch. CI. 171.

[3] Fröhde's, aus Leim erhaltene „Collinsäure" ist unreine Benzoësäure.

Aus Kohlheydraten.	Aus Proteïnstoffen.	
Aldehyd	Aldehyde dieser Säuren	Benzaldehyd.
Akroleïn	Acelonitril	
	Propionitril	
	Valeronitril	

Nach der Behandlung mit Schwefelsäure wurde erhalten:



Aus Kohlehydraten	Aus Proteïnstoffen.	
—	Ammoniak	Tyrosin.
Ameisensäure	Asparaginsäure	
—	Glutamminsäure (dieser homolog) (Daraus die, der Äpfelsäure homologe Glutansäure.)	
Glucinsäure $C_{12}H_9O_9$ (?)		
Gepaarte Säuren (Sulfosäuren)	Gepaarte Säuren (Protëinschwefelsäure.) (Daraus durch Salpetersäure die Hexanitroalbuminsulfonsäure: $C_{72}\left\{\begin{matrix}H_{101}\\(NO_2)6\\SO_2\,OH\end{matrix}\right\}N_{18}SO_{22}$ (Loew)[1]	
	Leucin[2]	

Mit Kalihydrat geschmolzen gaben:

Kohlehydrate.	Proteïnstoffe.	
Oxalsäure	Oxalsäure	Tyrosin.
Essigsäure	Essigsäure	
Propionsäure	—	
—	Buttersäure	
—	Valeriansäure	
Ketone	—	
Bernsteinsäure	—	
—	Leucin	
—	Sauerstofffreie Amminbasen	
—	—	
Humussubstanz	Humussubstanz (mit Kalihydrat gekocht auch Glycocoll)	

[1] J. pr. Chem. 1871. 180.

[2] Über die Producte der Einwirkung der Weinschwefelsäure auf Proteïnsubstanzen stehen nach einer vorläufigen Mittheilung noch neue Resultate von W. Knop in Aussicht. (Berl. Berichte. 1870, 969.)

Jod und doppeltkohlensaures Kali gibt:

Mit Kohlehydraten.	Mit Proteïnstoffen.
Jodoform.	Jodoform.

Die trockene Destillation liefert:

Aus Kohlehydraten.	Aus Proteïnstoffen.
Kohlensäure, gasförmige Kohlenwasserstoffe	Kohlensäure, gasförmige Kohlenwasserstoffe, Ammoniak
Methylalkohol	—
Essigsäure	Essigsäure
Ketone	Ketone
—	Methylamin und Homologe
—	Phenol und Homologe
Phenol	—
Guajakol	—
Brenzkatechin	—
—	Kohlenwasserstoffe der arom. Reihe
Kohlenwasserstoffe der arom. Reihe, Naphtalin, Chrysen etc.	—
Paraffin	—
	Anilin und Homologe, Pyrrol, Picolin, Pyridin, Lutidin, Collidin.

Die vorstehende Zusammenstellung zeigt, wie scharf begrenzt die, aus den Kohlehydraten und den Proteïnstoffen gewinnbaren Zersetzungsproducte sind, was sie Gemeinsames und was sie Verschiedenes haben, und wie die eine Serie der von den Protëinstoffen abstammenden Producte immer wo nicht identisch, so doch aufs nächste verwandt mit der der Kohlehydrate ist.

Rechnet man dazu, dass thierische Stoffe, wie das Mucin und das Hyalin, mit verdünnten Säuren gekocht, neben Proteïnstoffen Traubenzucker liefern, dass das Chitin und das Cerebrin als Glucoside betrachtet werden können, erwägt man, dass die Proteïnstoffe in Pflanzen und Thieren fast immer mit Kohlehydraten zusammen vorkommen, berücksichtigt man endlich, dass, wie die Physiologie in der letzten Zeit aus den Ernährungs- und Fütterungsversuchen schliesst, die Protëinstoffe ebensowohl zur Fettbildung dienen, als sie zum Ersatz des abgenützten Muskels und der Gewebe verwendet werden, so wird es mehr als wahrschein-

lich, dass die Proteïnstoffe und Kohlehydrate in einer genetischen Beziehung zu einander stehen.

Dieser Gedanke ist hier nicht zum erstenmale ausgesprochen. Hunt hat vor geraumer Zeit schon (1847) sogar versucht, ihn bestimmt zu formuliren, und das Fibrin als das Nitril der Cellulose, Albumin und Caseïn als Nitrile des Dextrins und Gummi's, den Leim als das Nitril des Krümelzuckers betrachtet [1]. Und 1860 hatte Schoonbrodt Versuche angekündigt, die es möglich erscheinen lassen sollten, Zucker zu eiweissartiger Substanz umzuwandeln. Es hat indessen weder Hunt seine Ansicht experimentell begründet, noch ist Schoonbrodt's versprochene Arbeit bisher erschienen [2].

Ohne thatsächliche Beweise aber konnten natürlich Ansichten dieser Art nicht zu Überzeugungen werden, und was in dieser Richtung etwa verwerthbar wäre, beschränkt sich auf einige Versuche Schützenberger's über die Einwirkung des Ammoniaks auf Kohlehydrate bei höherem Druck in der Hitze, wodurch er amorphe Substanzen erhielt, die einen Stickstoffgehalt von 2—4 Proc. auswiesen und beim Erhitzen den Geruch nach verbranntem Horn verbreiteten.

Es schien uns darum, dass man vorerst noch einmal an Versuche gehen und eine passende Methode anwenden müsste, um bestimmter noch als bisher die Abkömmlinge oder Zersetzungsproducte der Kohlehydrate unter den Zersetzungsproducten der Proteïnkörper aufzufinden, so dass man das, oder die Kohlehydrate genauer bezeichnen könnte, welche bei der angenommenen Bildung der Proteïnstoffe betheiligt sind.

Die Methode sollte womöglich die nächsten, und nicht nur die entfernteren Spaltungsproducte zu erhalten erlauben, und jedenfalls sollte durch sie die Zersetzung glatt und vollständig

---

[1] $$\underbrace{C_{12}H_{20}O_{10}}_{\text{Cellulose}} + 3\,NH_3 - 6\,H_2O = \underbrace{C_{12}H_{17}N_3O_4}_{\text{Fibrin}}$$

$$\underbrace{2\,C_6H_{12}O_6}_{\text{Krümelzucker}} + 4\,NH_3 - 8\,H_2O = \underbrace{C_{12}H_{20}N_4O_4}_{\text{Leim}}, \text{ oder allgemein:}$$

$$n.\ \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{} + 2\,n\,NH_3 - 4\,n\,H_2O = n.\ \underbrace{C_6H_{10}N_2O_2}_{\text{Leim}}$$

[2] Vergl. auch Schlossberger Lehrbuch, Capitel „Proteïnkörper".

zu Ende zu führen sein, in dem Sinne, dass nicht Reste übrig bleiben, deren Untersuchung (wie es bei den meisten bisher eingeschlagenen Verfahrungsweisen geschah) als nicht weiter entwirrbar aufgegeben werden müssten.

Das von uns kürzlich benützte Verfahren, zuckerartige Kohlehydrate in Säuren überzuführen, die für sie charakteristisch sind [1], liess uns hoffen, dass wir durch dasselbe dieses Ziel erreichen könnten, und wir hatten am Schlusse der betreffenden Mittheilung schon die Absicht ausgesprochen, es auch auf die Proteïnstoffe auszudehnen.

Wir sind nun heute nach einer ziemlich mühsamen Arbeit in der Lage, über unsere erste Versuchsreihe zu berichten, mittelst welcher wir uns dem gestellten Ziel wenigstens genähert haben, wenn es auch noch nicht erreicht ist. Die Zersetzung war eine vollständige restlose, aber die Producte noch nicht jene nächsten, die wir erwarteten, sondern entferntere, grösstentheils schon bekannte. Sie bestätigen zunächst andere, schon früher erhaltene Resultate, sind uns jedoch noch dadurch von einigem Werth gewesen, weil sie uns Fingerzeige zu weitern Versuchen gegeben haben, die wir in einer spätern Abhandlung beschreiben werden.

Wir haben vorerst das thierische Eiweiss, das Caseïn und das Fibrin, dann das Pflanzeneiweiss und das Legumin in den Kreis unserer Untersuchung einbezogen, und von jedem dieser Stoffe grössere Mengen in der, gleich näher zu beschreibenden Weise behandelt. Die Versuche wurden mehrmals wiederholt und erst dann für verlässlich erachtet, wenn immer das gleiche Resultat erhalten wurde.

Die Materialien wurden in gereinigtem Zustande angewendet, und besonders sorgfältig alles Fett entfernt. Das Eiweiss war Hühnereiweiss. Das Caseïn war nach der Vorschrift von Rochleder bereitet.

Von Fibrin verwendeten wir eine Quantität, die jahrelang schon in Weingeist aufbewahrt war, und ausserdem mit dem gleichen Erfolg frisch dargestelltes.

---

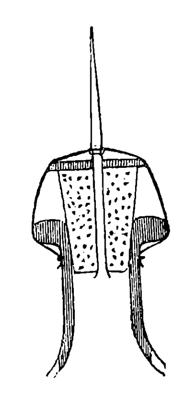
[1] Diese Sitzungsberichte Bd. LXII II. Abth., Juni-Heft.

Das Pflanzeneiweiss gewannen wir nach der Methode von Rüling aus Kartoffeln, das Legumin nach der von Ritthausen aus Erbsen.

Über das Pflanzenfibrin (Kleber), welches wir noch nicht absolut stärkefrei darzustellen vermochten, und das Gliadin, welches ein etwas abweichendes Verhalten zeigt, werden wir eine nachträgliche Mittheilung machen.

Das Gemeinsame bei allen Versuchen war, dass die betreffenden Stoffe zunächst mit Brom und Wasser verflüssigt und zersetzt wurden. Zu dem Ende wurden Quantitäten, welche je etwa 50 Gramm Trockensubstanz entsprachen, mit einem halben Liter Wasser und 50 Gramm Brom in Champagnerflaschen gebracht, und diese mit einem Pfropf von vulkanisirtem Kautschuk verschlossen, der besonders hergerichtet war [1].

Durch die Bohrung desselben ging ein Glasröhrchen, welches an dem einen Ende in eine lange zugeschmolzene Spitze ausgezogen, an dem andern, offenen, mit einem ausgeweiteten Rande versehen war, damit es durch den Druck der Dämpfe nicht aus der Bohrung herausgetrieben werden konnte. Um den Pfropf fest mit Drath an dem Flaschenhals befestigen zu können, war er oben mit einer kleinen durchbohrten Metallscheibe oder Kupfermünze belegt.



Die Zeichnung versinnlicht diese einfache, für ähnliche Operationen sehr praktische Vorrichtung.

So vorbereitet kamen die Flaschen in ein gemeinsames Wasserbad mit constantem Niveau, worin sie Tag und Nacht verweilen konnten.

Wenn die ersten eingebrachten Brommengen verschwunden waren, wurden die ausgekühlten Flaschen durch Erweichen der Spitze vor der Lampe von den Dämpfen befreit, dann

---

[1] Der Kautschuk wird bei den ersten Operationen kaum verändert. Bei den späteren erweicht er nur an der untern Fläche, ohne, Spuren von Schwefel abgerechnet, etwas Lösliches abzugeben. Die Pfropfen wurden übrigens bei jeder neuen Beschickung gewechselt.

neue Brommengen zugesetzt, die Spitze wieder zugeschmolzen und weiter erhitzt.

In dieser Weise wurde die Behandlung mit Brom fortgesetzt, bis sich ein kleiner Überschuss davon in dem über der Flüssigkeit stehenden Dampf verrieth.

Der Druck desselben in den Flaschen ist nach den ersten zugebrachten Brommengen unbedeutend; etwas grösser wird er erst, wenn man die weitern zugebracht und wieder erhitzt hat.

Man findet darin vornehmlich Kohlensäure.

Bei allen Proteïnstoffen blieb nach dieser Behandlung ein Rückstand, der, einmal gebildet, weiterer Bromeinwirkung nicht mehr wich (*A*).

Allein er war der Menge nach verschieden gross, niemals eigentlich bedeutend, und bei einigen Proteïnstoffen sehr gering. Er hatte ein braunes zähes Äussere, und es konnten, wenn er überhaupt grösser war, in ihm oft schon mit freiem Auge Krystalle bemerkt werden.

In jedem Falle wurde nun der ganze Flascheninhalt in einen Destillirkolben gebracht, und das Flüchtige sammt den kleinen Mengen überschüssigen Broms abdestillirt.

Das Destillat enthielt nun in allen Fällen neben saurem Wasser eine specifisch schwerere, mehr oder minder beträchtliche Schichte einer Flüssigkeit, braun gefärbt durch freies Brom (***B***).

Gleichzeitig verflüchtigten sich manchmal Spuren einer bromhaltigen Substanz, die im Kühlrohr zu feinen Nadeln erstarrte (*b*).

Die Flüssigkeit im Destillirkolben wurde nun filtrirt, und der erwähnte unlösliche Rückstand zu späterer Untersuchung bei Seite gelegt. Das Filtrat wurde hierauf mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Der Äther färbte sich hiebei immer mehr oder weniger bräunlichgelb, und hinterliess beim Abdestilliren einen braunen öligen Rückstand (*C*) von heftigem, zu Thränen reizenden Geruch, der oft nach wenig Stunden schon Krystalle ansetzte, deren Menge wechselnd war, die indess niemals ganz fehlten.

Die von dem in Äther Löslichen befreite Flüssigkeit (***D***) wurde, nachdem der in ihr noch enthaltene Äther abgetrieben war, in einer geräumigen Porcellanschale auf etwa 70—80° C.

erhitzt und dann ein Schlamm von gut ausgewaschenem Silberoxyd eingetragen.

Man erleichtert sich die spätere Filtration, wenn man die ersten Partien des Bromsilbers, welches sich bildet, durch ein Tuch von der Flüssigkeit trennt, und dann erst mit dem Silberzusatz so lange fortfährt, bis die Flüssigkeit vollkommen neutral geworden ist.

Wenn der Neutralitätspunkt heranrückt, wird die Flüssigkeit milchig, während sie sich bis dahin sofort klar von dem Schlamm trennte, und bald gibt sich dann auch das überschüssige Oxyd durch die dunklere Farbe des Schlammes kund. Gleichzeitig empfindet man einen schwachen Ammoniakgeruch. (Der grössere, zuerst abgeseihte Theil ist reines Bromsilber, dem letztern kleineren mischt sich auch phosphorsaures Silberoxyd bei.)

In Folge der Entbromung erhitzt sich die Flüssigkeit noch etwas mehr; indessen wurde vermieden, dass sie jemals ins Kochen kam.

War die Reaction neutral, so wurde schnell Alles auf bereit gehaltene, grosse, gut durchlassende Filter gebracht. Das heisse Filtrat beginnt in der Regel bald von etwas reducirtem Silber trübe zu werden.

Ohne es auskühlen zu lassen, wurde es sofort mit einem raschen Strome Schwefelwasserstoff zerlegt, während indessen die Filterrückstände mit siedendem Wasser nachgewaschen wurden. Auch die Waschwässer wurden dann mit Schwefelwasserstoff behandelt, und nach der Entfernung des Schwefelsilbers die Filtrate auf dem Wasserbade concentrirt. In den, so erhaltenen, schwach gelb gefärbten Flüssigkeiten entstand durch neutrales essigsaures Bleioxyd in allen Fällen ein nicht sehr bedeutender Niederschlag von bräunlich gelber Farbe (*E*), der sich rasch absetzte.

Ebenso brachte basisch essigsaures Bleioxyd in dem von ihm ablaufenden Filtrat einen lichteren, viel copiöseren Niederschlag hervor (*F*), der in siedendem Wasser unlöslich war, in überschüssigem Fällungsmittel dagegen sich ein wenig löste, weshalb ein Überschuss dieses letzteren durch öfteres Abfiltriren kleiner Proben zu vermeiden gesucht wurde.

Die von diesem Niederschlag ablaufende Flüssigkeit (*G*) wurde mittelst Schwefelwasserstoff entbleit, und dann im Wasserbade eingedampft.

Meistens erschienen nun, wenn die Flüssigkeit die Consistenz eines dünnen Syrups hatte, auf derselben brüchige, milchweisse Häute, während sich in ihr krümliche Ausscheidungen bildeten, die sich oft so vermehrten, dass das Ganze ein Brei wurde, von dem die Laugen durch Leinwand abgepresst werden mussten. In einigen Fällen, in welchen es an einem gewissen Bromüberschuss gefehlt zu haben schien, entstanden diese Ausscheidungen spärlich, erst nach sehr langer Zeit, oder fehlten wohl auch ganz.

Allein alle die bisher beschriebenen Escheinungen traten ein, wenn man solche, nicht zum Krystallisiren zu bringende dickliche Massen wieder angemessen verdünnt mit Brom in die Digerirflaschen zurückbrachte, und hierauf allen den schon beschriebenen Operationen ein zweitesmal unterwarf.

Die, von dem weichen, krümlichen, unter dem Mikroskop undeutlich krystallinischen Ausscheidungen (*H*) abgepresste dicke Lauge liess sich durch starken Alkohol in einen löslichen und einen unlöslichen Theil trennen.

Sie wurde in eine Reibschale gebracht, und mit oft erneuerten Mengen von absolutem Alkohol so lange durchgeknetet, bis sie so spröde und brüchig geworden war, dass sie sich zu einem Schlamm zerreiben liess, von dem der Alkohol abfiltrirt wurde [1]. Die alkoholischen Lösungen wurden destillirt.

Es hinterblieb ein nicht sehr grosser Rückstand, welcher bald feine, weiche, nadelförmige Krystalle (*I*) ansetzte.

Was der Alkohol nicht gelöst hatte (*K*), war nun in keiner Weise mehr in eine passende Verbindung, oder sonst brauchbare Form zu bringen. Endlich zeigte sich, dass diese Rückstände, deren Menge wechselnd war, nichts anderes sein konnten, als nur etwas veränderte, löslich gewordene, halb umgesetzte Proteïnsubstanzen, aus denen in der That mit Ausnahme des festen Rückstandes *A* alle die schon beschriebenen Producte wieder

[1] Von dem Alkohol wurde auch die Essigsäure aufgenommen, welche die Laugen von den zum Fällen verwendeten essigsauren Bleioxyden her noch enthielt.

erhalten werden konnten, wenn man sie einer neuen Bromirung und der darauf folgenden bisher beschriebenen Behandlung unterwarf, so dass sich schliesslich jeder der angewendeten Proteïnstoffe total zersetzen liess.

Wir stellen die nächsten Rohproducte noch einmal zusammen:

A. Unlöslicher Rückstand von der Bromirung.

B. Destillationsproduct, (*b*) Sublimationsproduct.

C. Mit Äther aus der gebromten Flüssigkeit ausziehbarer Theil.

D. Die davon befreite Flüssigkeit.

E. In *D* mit neutralem essigsaurem Bleioxyd entstehender Niederschlag.

F. In *D* durch basisch essigsaures Bleioxyd entstehender Niederschlag.

G. Von den Bleiniederschlägen getrennte entbleite Flüssigkeit, welche enthält:

H. Die beim Eindampfen sich krümlich ausscheidende Substanz.

I. Die im Alkohol lösliche krystallisirende Substanz.

K. Noch nicht völlig umgesetzte lösliche Proteïnsubstanz.

Die nähere Untersuchung dieser Partien hat nun folgendes ergeben:

A. Unlöslicher Rückstand von der Bromirung.

Er ist braun, manchmal flockig, meistens pflasterartig zähe. Im ersteren Falle enthält er sehr wenig Krystalle beigemischt, ist der Menge nach überhaupt gering, zeigt die Eigenschaften humöser Substanz, und löst sich nur zum Theil in Alkohol.

Der Rückstand von der Behandlung mit Alkohol löst sich leicht mit brauner Farbe in alkalischen Flüssigkeiten, und wird dann durch Säuren wieder gefällt.

Dadurch etwas reiner geworden, erweist er sich fast frei von Stickstoff, verbrennt aber mit etwas grün gesäumter Flamme, und ist darum nicht ganz bromfrei.

War der Rückstand pflasterartig zähe, so geht, wenn man ihn mit warmem Alkohol behandelt, ein grosser Theil in Lösung.

und kleine, glänzende, gelbliche Krystalle, durchsetzt mit pulveriger humöser Substanz bleiben zurück.

Durch Schlämmen mit kaltem Alkohol kann man diese letztere grossentheils entfernen, und die Krystalle, die selbst in heissem Alkohol nur sehr wenig löslich sind, lassen sich durch Sublimiren reinigen.

Sie erscheinen hienach als goldgelbe Blättchen von grossem Glanz. Schliesslich noch einmal auf einem Filter mit kaltem Alkohol gewaschen, zeigten sie alle Eigenschaften, die man vom Bromanil kennt. Es genügte die Bestimmung ihres Bromgehalts, um die Identität festzustellen.

$C_6Br_4O_2$	Gefunden
Br — 75·2	75·1.

Das, was der Alkohol aus dem braunen Rückstand gelöst hatte, blieb beim Verdunsten desselben als eine harzartige Masse zurück, die in Alkalien löslich war. In einem Kolben, an dem ein Rückflusskühler befestigt war, mit schwach alkalischem Wasser gekocht, verflüchtigte sich allmälig mit den Wasserdämpfen eine kleine Menge einer Substanz, die im Halse des Kolbens, und in der Kühlröhre sich zu farblosen feinen Nadeln verdichtete. Dabei entwich Ammoniak.

Von den Krystallen wurde in mehreren Operationen so viel gesammelt, dass sie gereinigt und analysirt werden konnten. Sie erwiesen sich brom- und stickstoffhaltig, lösten sich in heissem Weingeist, und fielen bald nach dem Auskühlen als eine Masse feiner verfitzter, seidenartiger Nadeln wieder heraus.

Ihre geringe Menge reichte eben nur hin, die folgenden Zahlen zu ermitteln, welche der Formel der Tribromamidobenzoësäure entsprechen[1].

	$C_7H_2Br_3(NH_2)O_2$	Gefunden
C	22·5	22·4
H	1·1	1·4
Br	64·2	64·8.

[1] Vergl. Geitner und Beilstein, Zeitschrift für Chemie 1865. 506.

Der Rückstand im Kolben liess nach dem Auskühlen auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine kleine Menge einer pechartigen Masse fallen.

Die angesäuerte Flüssigkeit durch ein nasses Filter klar filtrirt, gab an Äther eine ranzig riechende, in Wasser schwer lösliche, gelbliche, dickliche Säure ab, die noch etwas bromhaltig war.

Von dieser Säure können wir nur mit Wahrscheinlichkeit aussagen, dass sie Capronsäure gewesen sei.

Ihre Quantität war nicht genügend gross, um sie chemisch rein herzustellen. Sie nimmt ihre Entstehung, wie wir glauben, von einer theilweisen Zersetzung des Leucins, von dessen Vorkommen weiter unten die Rede sein soll.

B. Das Destillationsproduct.

Es ist eine schwere, ölige, zunächst immer noch bromhaltige Flüssigkeit, der das überschüssige Brom durch Waschen mit verdünnter Kalilauge entzogen wurde.

Dadurch wurde sie farblos, besass nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und dem Rectificiren einen süsslich ätherartigen Geruch, und den Siedpunkt 145°

Die Analyse bestätigte, dass sie Bromoform war [1].

	$CHBr_3$	Gefunden
Br	94·8	94·3.

b) Das Sublimationsproduct.

Wie schon erwähnt, trat dieses nur spurenweise auf oder fehlte wohl auch ganz. Eine, mit einer sehr kleinen Menge ausgeführte Brombestimmung ergab, dass die Verbindung, deren Äusseres dem der Brombenzoësäuren glich, über 60 Perc. Brom enthielt.

---

[1] Es wurde mehrfach bemerkt, dass das rohe, noch bromhaltige Bromoform bei längerer Berührung mit der Lauge sich gänzlich in Krystalle von Tetrabrom-Kohlenstoff verwandelte.

Wir kommen auf diese interessante Erscheinung zurück.

C. Der mit Aether aus der gebromten Flüssigkeit ausziehbare Theil.

Er besteht, wie erwähnt, aus einer gelblichen oder bräunlichen, heftig riechenden öligen Flüssigkeit, die stets mehr oder weniger mit Krystallen durchsetzt ist.

a) Die Krystalle. Sie waren oft so reichlich erschienen, dass sie leicht und ohne grossen Verlust durch Waschen mit kaltem Äther von dem flüssigen Theil befreit werden konnten. Sie liessen sich aus Wasser gut umkrystallisiren, und besassen die bekannten Eigenschaften der Oxalsäure.

b) Der von den Krystallen getrennte ölige Theil wurde in ganz verdünntem Ammoniak aufgenommen, etwas braune, schmierige Masse durch Filtration entfernt, und hierauf die noch vorhandene Oxalsäure durch Chlorcalcium ausgefällt. Dann das Filtrat vom oxalsauren Kalk mit Schwefelsäure angesäuert, und wieder mit Äther ausgezogen.

Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb die Substanz wieder als schwach gefärbtes, dickliches Öl, welches besonders beim Erwärmen einen heftigen, zu Thränen reizenden Geruch entwickelte, mit Alkohol und Wasser mischbar war, und eine stark saure Reaction besass.

Beim Erhitzen zersetzte es sich theilweise unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Es erstarrte im Vacuo krystallinisch. Die Eigenschaften der Substanz waren die der Bromessigsäure.

Bei zwei Bereitungen wurden auch in ihr Bromgehalte gefunden, wie sie der Formel dieser Säure entsprechen.

$C_2H_3BrO_2$	Gefunden im Mittel
Br 57·6	58·1.

Das aus der Säure dargestellte Barytsalz enthielt 32·8 Proc Baryum. Für $C_2H_2BrBaO_2$ berechnen sich 33·2 Proc.

Endlich wurde durch Behandlung der wässrigen Lösung der Säure mit Natriumamalgam Essigsäure erhalten, die in der Form eines Silbersalzes analysirt wurde.

$C_2H_3AgO_2$	Gefunden
Ag 64·7	64·6.

Bromreichere Säuren dieser Art, die wir bei anderen Versuchen erhielten, waren allen Eigenschaften nach offenbar Gemische von Mono- und Dibromessigsäure. Sie zeigten oft vorwaltend die Eigenschaften der letzteren, wie sie zuletzt von Schäffer [1] angegeben wurden. Die Reduction mit Natriumamalgam lieferte immer nur Essigsäure.

D — *E*. Der mit neutralem essigs. Bleioxyd in der Flüssigkeit *D* entstandene Niederschlag *E*

enthielt neben kleinen Mengen färbender organischer Substanz vornehmlich den Rest der Oxalsäure, den der Äther übrig gelassen hatte und ausserdem etwas Phosphorsäure.

F. Durch basisch essigs. Bleioxyd in der von *E* abfiltrirten Flüssigkeit erzeugte Fällung.

Unter Vermeidung eines Überschusses des Fällungmittels erzeugt, wurde der Niederschlag, statt ihn, da er in Wasser nicht ganz unlöslich ist, lange zu waschen, auf einem Tuch gesammelt und vorsichtig in einer Schraubenpresse trocken gepresst.

Dann mit Wasser wieder zu einem Schlamm zerrieben, dieser mit heissem Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelblei unter der Luftpumpe bis zur Honigdicke verdunstet, erstarrte nun nach längerem Stehen zu einer eigenthümlich krümlich durchsichtigen, klebrigen Gallerte, die an den Rändern weisslich, hornartig eintrocknete, doch aber sehr hygroskopisch war.

Sie war von ausserordentlich saurem Geschmack und verbrannte auf dem Platinblech mit Hinterlassung eines kohligen Rückstandes von stark saurer Reaction.

Sie enthält, wie sich zeigte, den grössten Theil der Phosphorsäure, die aus dem Phosphor der Proteïnstoffe gebildet worden war, neben einer zweiten stickstoffhaltigen organischen Säure.

In Wasser wieder gelöst und mit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, entstand schon in der Kälte ein

---

[1] Bericht d. ch. Gesellschaft zu Berlin. 1871. 366.

sehr reichlicher Niederschlag, der aus etwas schwefelsaurem und phosphorsaurem Baryt bestand. Beim Kochen wird die Ausscheidung des letzteren vollständig. Die von diesem Niederschlag getrennte Flüssigkeit neuerdings mit Bleiessig gefällt, gab nun ein Bleisalz, welches unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, eine fast farblose Flüssigkeit lieferte, die unter der Luftpumpe eingedampft wurde.

Als sie auf ein kleines Volum gebracht und dicklich geworden war, bildeten sich nach mehrtägigem Stehen wieder nur knollige, noch gallertartig durchscheinende, anfangs nur an den Rändern, später auch in der Mitte trüb und griesig werdende Massen, die offenbar noch keine reine Substanz darstellten.

Die Erfahrungen berücksichtigend, die Ritthausen in seiner sorgfältigen Untersuchung über die Zersetzungsproducte des Legumins und Conglutins beim Kochen mit Schwefelsäure [1] gemacht hatte, wobei er zuerst eine, der unsrigen ganz ähnliche Säure erhielt, die ihm anfangs mit der Succinaminsäure isomer zu sein schien und die er „Leguminsäure" nannte, bald darauf aber als eine unreine Asparaginsäure erkannte, verfuhren wir mit der Lösung dieser sauren Masse nach seinen Angaben und sättigten sie in der Hitze mit Kupferoxydhydrat.

Es wurde viel gelöst, und in der erhaltenen tiefblauen Flüssigkeit entstanden in der That nach kurzer Zeit sehr reichlich hübsche blaue verfilzte Nadeln, die von der Lauge getrennt, mit kaltem Wasser gewaschen und zwischen Papier gepresst, eine reine himmelblaue Farbe besassen und deren sonstige Eigenschaften völlig mit der Beschreibung des asparaginsauren Kupfers übereinstimmten.

Das Salz andauernd bei 150—152° getrocknet, gab auch die, der Formel $C_4H_5CuNO_4$ entsprechenden Procentgehalte.

	Berechnet	Gefunden
C	24·7	24·7
H	2·6	3·0
N	7·2	
Cu	32·6	32·4.

[1] Journ. pr. ch. CVII. 218.

Dass wir es mit einer Säure von der Formel der Asparaginsäure zu thun hatten, hatten wir schon früher durch ein Barytsalz ermittelt, welches wir aus der, noch nicht durch das Kupfersalz gereinigten Verbindung so dargestellt hatten, dass wir Barytwasser bis zum schwachen Überschuss zusetzten, dann mit Kohlensäure den Überschuss wegnahmen, filtrirten und das Salz, welches durch Abdampfen nicht krystallisiren wollte, mit Alkohol ausfällten.

Die rein weissen Flocken, welche so entstanden, lieferten getrocknet ein kreideweisses Pulver, welches (bei 130°) folgende, gut mit der Formel $C_4H_6BaNO_4$ stimmende Zahlen gab.

	Berechnet	Gefunden
C	23·9	23·8
H	3·0	2·9
Ba	34·2	34·5.

Da nun die Menge des Kupfersalzes, wenn auch ansehnlich, doch aber nicht so gross war, als sie der angewandten Säuremenge nach hätte sein sollen, das Barytsalz hingegen ziemlich die ganze verbrauchte Säurenmenge repräsentirte und Zahlen lieferte, die eine Beimischung einer total verschiedenen Säure nicht verriethen, so darf man vielleicht annehmen, dass man in der ursprünglichen Säure ein Gemisch von Asparaginsäure und der, allerdings noch wenig untersuchten isomeren Malaminsäure vor sich hatte. Sie war optisch activ, rechtsdrehend.

Alle von uns untersuchten Proteïnstoffe lieferten diese Säuren. Ritthausen hatte Asparaginsäure aus Legumin und Conglutin, Kreusler aus Caseïn, Eiweiss und Vitellin erhalten [1].

Glutamminsäure konnten wir bei dieser Art der Zersetzung der Proteïnstoffe nicht auffinden.

G — H. **Die von dem Niederschlag *F* ablaufende Flüssigkeit** *G* mit Schwefelwasserstoff entbleit und bis zur Consistenz eines dünnen Syrups concentrirt, lieferte eine, meistens reichliche krümliche, weissliche Krystallisation (*H*).

[1] Journ. pr. ch. CVII. 240.

In der Mehrzahl der Fälle entstanden schon während des Eindampfens durchschimmernde Häute, unter denen beim Erkalten sich die Hauptmenge der Verbindung breiig weich ausschied.

Die Concentration der Mutterlaugen gab noch weitere Quantitäten derselben. Sie wurde auf Leinwand gesammelt, trocken gepresst, in heissem Wasser gelöst und mit Kohle entfärbt.

Es genügt, anzuführen, dass diese Substanz, die sich auch in kochendem verdünntem Weingeist, wenn gleich ziemlich schwer löste und daraus in Schüppchen krystallisirte, Leucin war.

In der letztern Art öfters gereinigt, gab sie bei der Analyse:

$C_6H_{13}NO_2$	Gefunden
C — 54·9	54·4
H — 9·9	9·9
N — 10·7	11·0.

I — K. Die in den vom Roh-Leucin abgepressten Mutterlaugen enthaltenen Substanzen.

Die Menge der ziemlich dick gewordenen Laugen war immer um so kleiner, je weiter die Bromirung der Proteïnstoffe gegangen war. Starker Alkohol löste aus ihnen einen Theil auf (*I*) und verwandelte den Rest in eine zerreibliche Masse (*K*).

Die alkoholische Lösung wurde filtrirt und der Alkohol abdestillirt.

Aus den Destillationsrückständen schieden sich bald feine weiche Nadeln aus, die nicht viel Mutterlauge einschlossen.

Davon abgepresst, waren sie durch Krystallisation aus gewöhnlichem Weingeist leicht zu reinigen, erschienen dann ganz farblos, schmolzen leicht und sublimirten in charakteristisch wolliger Form.

Es passte auf sie vollständig die Beschreibung, die man vom Leucimid besitzt, über welches erst kürzlich Thudichum[1] neue Angaben gemacht hat, die wir ganz bestätigen können.

Die Analyse stimmte mit der Berechnung für die Formel $C_6H_{11}NO$.

---

[1] Chem. Centralblatt 1871. I.

$C_6H_{11}NO$	Gefunden
C — 63·7	63·3
H — 9·7	9·6.

Von der Natur der Rückstände nach der Alkoholbehandlung (*K*) war schon früher die Rede. Sie verhielten sich wie jene löslichen Modificationen der Proteïnstoffe, die man Peptone genannt hat. Bei wiederholter Bromirung derselben wurden sie zuletzt in der angegebenen Weise völlig zersetzt. Nur darin zeigte sich eine kleine Verschiedenheit, dass unter den Zersetzungsproducten das Bromanil und die Tribromamidobenzoësäure fast gänzlich fehlte.

Wir haben dem Gesagten nur hinzuzufügen, dass wir auch bei etwas abgeändertem Gange der Untersuchung keine neuen Resultate erhielten, und den hier mitgetheilten, nach welchem jeder der untersuchten Proteïnstoffe wenigstens zweimal vorgenommen wurde, zuletzt als den besten beibehalten haben.

Die analytischen Resultate sind nur der Kürze wegen nicht alle angeführt, da sie Verbindungen betreffen, die sonst schon bekannt sind.

Nur bei den besonders leicht erkennbaren haben wir uns beim Wiederauffinden an qualitativen Reactionen genügen lassen.

Es hatte sonach diese Zersetzung der Proteïnstoffe geliefert:

Bromessigsäure	Leucin
Bromoform	Leucimid
Kohlensäure	(Capronsäure)?
Asparaginsäure	Tribromamidobenzoësäure
Malaminsäure (?)	Bromanil.
Oxalsäure	

Auch war etwas Ammoniak und humöse Substanz gebildet worden. Niemals fanden wir Tyrosin.

Allein, da man durch Städeler[1] weiss, dass das Tyrosin durch Chlor völlig in Chloranil und Chloraceton[2] verwandelt wird, so ist kein Zweifel, dass das Brom in der nämlichen Weise

---

[1] Annal. d. Ch. CXVI. 57.

[2] Ob der zu Thränen reizende Geruch, den das Rohproduct besitzt, welches sich durch Äther aus den gebromten Proteïnstoffen ausziehen

wirkt und das erhaltene Bromanil, so wie auch die Tribromamidobenzoësäure aus derselben Quelle stammt, aus welcher sonst Tyrosin hervorgeht.

Wenn nun auch diese Zersetzungsweise der Proteïnstoffe qualitativ immer dieselben Hauptproducte liefert, so ist das jedoch nicht auch in quantitativer Beziehung der Fall.

Freilich können wir die gefundenen Mengen nur in Zahlen ausdrücken, die aus vielen Gründen nicht sehr genau sein können, die demungeachtet aber doch darauf hinzuweisen scheinen, dass diesen Stoffen nicht eine gemeinsame Stammverbindung nach Art des Mulder'schen Proteïns zu Grunde liegt.

Auch Ritthausen und Kreusler heben in ihrer letzten Abhandlnng[1] hervor, wie verschieden die Mengen von Asparaginsäure und Glutamminsäure sind, die einige Proteïnkörper liefern, und wir theilen vollständig ihre Ansicht, dass diese Differenzen ihren Grund in einer Verschiedenheit der Proteïnkörper unter sich haben.

Solche quantitative Bestimmungen der nach einer und derselben Methode von allen Proteïnstoffen erhaltenen Zersetzungsproducte, sind nunmehr viel zu wichtig, als dass wir nicht versuchen müssten, die nachstehenden Daten zu vervollständigen und so genau als möglich herzustellen.

Von 100 Theilen trockener Proteïnsubstanz wurde erhalten:

	Eieralbumin	Pflanzenalbumin	Caseïn	Legumin
Bromoform	29·9	39·1	37·0	44·9
Bromessigsäure	22·0	16·9	22·1	26·2
Oxalsäure	12·0	18·5	11·2	12·5
Asparaginsäure (u. als Malamins. angenommene amorphe Säure).	23·8	23·1	9·3	14·5
Leucin (rohes)	22·6	17·3	19·1	17·9
Bromanil	1·5	1·4	0·3	1·4.

Die Hoffnung, die wir hegten, durch die von uns eingeschlagene Behandlungsweise der Proteïnstoffe auch jene Säuren

lässt, ganz auf Rechnung der Bromessigsäuren kommt oder auch zum Theil von Spuren Bromaceton herrührt, müssen wir unentschieden lassen. Bestimmter nachweisen konnten wir es nicht.

[1] Journal für prakt. Chemie. Neue Folge Bd. II. 314.

zu erhalten, welche wir unter denselben Umständen aus verschiedenen Zuckerarten erhalten hatten (Gluconsäure, Lactonsäure, Glycolsäure) und dadurch einen directeren Beweis für die Präexistenz von Kohlehydraten in den Proteïnstoffen zu finden, hatte sich nicht erfüllt.

Allein abgesehen davon, dass ja nicht alle die bei der Proteïnbildung möglicherweise betheiligten Kohlehydrate gerade diese Säuren liefern müssen, sondern vielleicht nur Oxalsäure und Bromessigsäure, die wir doch gefunden hatten[1], so konnte es auch noch sein, dass statt derselben nur ihre Zersetzungsproducte zu erhalten waren, wenn, wie in unserem Falle, die Behandlung mit Brom länger fortgesetzt werden musste.

Wir hielten es daher für nöthig, uns zu vergewissern, wie bei einer weitern Behandlung mit Brom, Wasser und Silberoxyd sich Säuren von der Natur der Gluconsäure verhalten würden.

Diese und andere Versuche, namentlich auch über Dextrin und Stärke, sollen in einem zweiten Theil dieser Abhandlung zur Sprache kommen.

Für diesmal führen wir aus derselben nur kurz die schon ermittelte Thatsache an, dass die Gluconsäure z. B. fast geradeauf in Kohlensäure, Bromoform, Bromessigsäure und Oxalsäure zerlegt wird und dass das Dextrin eine entsprechende Säure liefert, die sich ebenso zu verhalten scheint.

Unsere Zersetzungsweise der Proteïnstoffe hat demnach in Übereinstimmung mit den andern Zersetzungsweisen wieder zu Producten geführt, die sich in die beiden, in der Einleitung aufgestellten zwei Gruppen, die fette und die aromatische einreihen lassen.

Betrachtet man die gefundenen Glieder dieser Gruppe näher, so erkennt man, dass die höchsten nicht mehr als 6 Atome Kohlenstoff im Kern oder der Hauptkette enthalten, so dass man sie auf die beiden Kohlenwasserstoffe C_6H_{14} und C_6H_6 zurückführen kann. Man hat dann von

---

[1] Man erinnert sich, dass das Phloroglucin, auch eine Art Kohlenhydrat, bei der Behandlung mit Chlor und Wasser ausschliesslich Chloressigsäure gibt.

$C_6H_{14} = [CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 - CH_3]$

$C_6H_{13}(NH_3$ Caprylammin	—	—	—	—	—	—
$C_5H_{11}(NH_2)$ Amylamin	$C_5H_{11}(COOH)$ Capronsäure	$C_5H_{10}\left\{\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix}\right.$ Leucin	—	—	—	—
$C_4H_9(NH_2)$ Butylammin	$C_4H_9(CO_6H)$ Valeriansäure	—	—	—	—	—
$C_3H_7(NH_2)$ Propylammin	$C_3H_7(COOH)$ Buttersäure	—	—	$C_3H_5NH_2\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$ Glutamminsäure	—	—
$C_2H_5(NH_3)$ Aethylammin	$C_2H_5(COOH)$ Propionsäure	—	$C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right.$ Milchsäure	$C_2H_3NH_2\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$ Asparaginsäure	$C_2H_2\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$ Fumarsäure	COOH COOH Oxalsäure
$CH_3(NH_2)$ Methylamin	$CH_3(COOH)$ Essigsäure	$CH_2\left\{\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix}\right.$ Glycocoll	—	—	—	CO_2 Kohlensäure

Von $C_6H_6 = [-CH = CH - CH = CH - CH = CH -]$

$C_6H_3\left\{\begin{matrix}NH.\ C_2H_5\\OH\\COOH\end{matrix}\right.$ Tyrosin	$C_6Br_4O_2$ Bromanil
$C_6H_5(COOH)$ Benzoësäure	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix}\right.$ Paraoxybenzoësäure [1]
$C_6H_5(COH)$ Benzaldehyd	

[1] Daraus NO_2 und Clhaltige Abkömmlinge.

Der genetische Zusammenhang dieser Verbindungen ist ohne weiters klar. Man erhält also immer gewisse nächste, primäre Spaltungs- oder Oxydationsproducte und daneben eine ganze Reihe solcher, die secundär sind. Charakteristisch für die Proteïnstoffe sind nur die höchsten Glieder: Leucin, Asparaginsäure, Glutamminsäure, Tyrosin. Alle übrigen sind nur Abkömmlinge dieser.

Man kann, glauben wir, nach den vorstehenden Resultaten die Versuche, die Proteïnstoffe durch Oxydationsmittel zu zersetzen, als ziemlich abgeschlossen betrachten.

Schwerlich wird man auf diesem Wege neue Aufklärungen erhalten und Verbindungen finden, die nicht unter die nächsten Verwandten der bisher beschriebenen gehörten.

Der Organismus indess erzeugt noch besonders zwei Zersetzungsproducte, die künstlich aus den Proteïnstoffen noch nicht hergestellt werden konnten: die Harnsäure und den Harnstoff.

Wir werden versuchen Thatsachen aufzufinden, die für die Erklärung auch dieser Art von Umsetzung verwerthet werden können.